

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-234931  
(P2002-234931A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	データベース (参考)
C 0 8 G 18/66		C 0 8 G 18/66	D 4 J 0 3 4
C 0 9 D 5/02		C 0 9 D 5/02	4 J 0 3 8
1/5/04		175/04	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-32186 (P2001-32186)

(22) 出願日 平成13年2月8日 (2001.2.8)

(71) 出願人 000003506

第一工業製薬株式会社

京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

(72) 発明者 桐生 やまお

滋賀県大津市若葉台27-13

(72) 発明者 片山 充祥

京都府京都市下京区仏光寺通新町西入ル菅

大臣町201 ハイツエクラ202

(72) 発明者 佐藤 一雄

滋賀県大津市木下町17-45

(74) 代理人 100065868

弁理士 角田 嘉宏 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水系ポリウレタン樹脂組成物及びそれを用いたプラスチックフィルム用コーティング剤

(57) 【要約】

【課題】 幅広い種類のプラスチックフィルムに優れた密着性を示し、優れた耐水性ならびに耐ブロッキング性を有し、塗膜硬度も高く、環境及び毒性の問題のない水系ポリウレタン樹脂組成物を提供することにある。

【解決手段】 芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジカルボン酸と分岐グリコールとを構成成分とするポリエステルグリコール (A) を35以上70重量%未満と、水酸基数が3個以上のポリオール (B) と、有機ジイソシアネート (C) と、遊離のカルボキシル基を有する鎖伸長剤 (D) 又は三級アミノ基を有する鎖伸長剤 (D') とを構成成分とする末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを、前記遊離のカルボキシル基を有する鎖伸長剤 (D) 又は三級アミノ基を有する鎖伸長剤 (D') に対して0.4~0.8モル量の中和剤 (E) の存在下、水で架橋させた酸価又はアミン価12.5~81.0 (KOH mg/g) の水系ポリウレタン樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジカルボン酸と分岐グリコールとを構成成分とするポリエステルグリコール(A)を35以上70重量%未満と、水酸基数が3個以上のポリオール(B)と、有機ジイソシアネート(C)と、遊離のカルボキシル基を有する鎖伸長剤(D)とを構成成分とする末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを、前記遊離のカルボキシル基を有する鎖伸長剤(D)に対して0.4~0.8モル量の中和剤(E)の存在下、水で架橋させた酸価12.5~81.0(KOHmg/g)の水系ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項2】 芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジカルボン酸と分岐グリコールとを構成成分とするポリエステルグリコール(A)を35以上70重量%未満と、水酸基数が3個以上のポリオール(B)と、有機ジイソシアネート(C)と、三級アミノ基を有する鎖伸長剤(D')とを構成成分とする末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを、前記三級アミノ基を有する鎖伸長剤(D')に対して0.4~0.8モル量の中和剤(E)の存在下、水で架橋させたアミン価12.5~81.0(KOHmg/g)の水系ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項3】 水系ポリウレタン樹脂末端のアミン価が、1.0~25.0(KOHmg/g)である請求項2記載の水系ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項4】 水系ポリウレタン樹脂の鉛筆硬度が、2H以上である請求項1乃至3の何れかに記載の水系ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項5】 水系ポリウレタン樹脂のガラス転移温度が、40℃以上である請求項1乃至4の何れかに記載の水系ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1乃至5の何れかに記載の水系ポリウレタン樹脂組成物を含むプラスチックフィルム用コーティング剤。

【請求項7】 更にカルボジイミド化合物又はエポキシ化合物を含む請求項6記載のプラスチックフィルム用コーティング剤。

【請求項8】 プラスチックフィルムが、延伸ポリプロピレンフィルム又は未延伸ポリプロピレンフィルムである請求項6又は7記載のプラスチックフィルム用コーティング剤。

【請求項9】 プラスチックフィルムがコロナ放電処理されたプラスチックフィルムである請求項6乃至8の何れかに記載のプラスチックフィルム用コーティング剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水系ポリウレタン樹脂組成物に関し、更に詳しくは幅広い種類のプラスチックフィルムに対し優れた密着性を有し、その形成被膜

は表面コーティング用途に適した硬度と透明性を有している水系ポリウレタン樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、被包装物の多様化、包装技術の高度化に伴い各種プラスチックフィルムの装飾又は表面保護のためにコーティングが施されている。ここで使用されているコーティング剤は種々のプラスチックフィルムに対して十分な密着性、強い耐性、及び後加工適性等が要求されている。これらのコーティング剤の性能は、コーティング剤を構成する樹脂の性能に依存することから、従来よりプラスチックフィルムに対する密着性等からポリウレタン樹脂を主成分とする溶剤系コーティング剤がよく使用されている。特に、ポリオレフィン系フィルムでは、塩素化ポリオレフィンを主成分とする溶剤系プライマー組成物が使用されることが多い。

【0003】一方、最近では、環境問題、省資源、労働安全性及び食品衛生等の見地から、水系或いは非塩素系のコーティング剤に対する要望が強くなっている。しかし、水系コーティング剤は、一般にプラスチックフィルムに対する密着性若しくはラミネート強度が十分でなく、更にボイル等に対する耐性が低いという問題がある。

【0004】この問題を解決するための水性ポリウレタン樹脂が、特開昭61-36314号公報に開示されている。この公報には、芳香族ジカルボン酸を70重量%以上含む酸成分とグリコール成分より構成されたポリエステルポリオールとポリイソシアネート化合物と必要に応じて鎖伸長剤とから得られる高分子量体であって、該高分子量体中にペンダントカルボキシル基を含有し、該カルボキシル基がアンモニウムもしくは有機アミンで中和されている水性ポリエステルポリウレタン樹脂が開示されている。上記水性ポリエステルポリウレタン樹脂を使用すると、ポリエステルフィルムに対する密着性に優れ、かつ優れた耐水性ならびに耐ブロッキング性を有するコーティング剤が得られる。しかしながら、ポリオレフィン系フィルムに対する密着性は十分でないという問題を抱えている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、幅広い種類のプラスチックフィルムに優れた密着性を示し、優れた耐水性ならびに耐ブロッキング性を有し、塗膜硬度も高い水系ポリウレタン樹脂組成物を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を達成するため鋭意検討の結果、芳香族と脂肪族との混合ジカルボン酸と分岐グリコールとを構成成分としたポリエステルグリコールと、水酸基数が3個以上のポリオールと、遊離のカルボキシル基又は三級アミノ基を有する鎖伸長剤を構成成分とした末端にイソシアネート基を

有するウレタンプレポリマーを、完全に中和することなくカルボキシル基又は三級アミノ基を残すことにより、幅広い種類のフィルムに対する密着性が改善されることを見いだし本発明を完成した。

【0007】即ち、本発明の組成物は、芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジカルボン酸と分岐グリコールとを構成成分とするポリエステルグリコール(A)を35以上70重量%未満と、水酸基数が3個以上のポリオール(B)と、有機ジイソシアネート(C)と、遊離のカルボキシル基を有する鎖伸長剤(D)とを構成成分とする末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを、前記遊離のカルボキシル基を有する鎖伸長剤(D)に対して0.4~0.8モル量の中和剤(E)の存在下、水で架橋させた酸価12.5~81.0(KOHmg/g)の水系ポリウレタン樹脂組成物であり、そして、芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジカルボン酸と分岐グリコールとを構成成分とするポリエステルグリコール(A)を35以上70重量%未満と、水酸基数が3個以上のポリオール(B)と、有機ジイソシアネート(C)と、三級アミノ基を有する鎖伸長剤(D')とを構成成分とする末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを、前記三級アミノ基を有する鎖伸長剤

(D')に対して0.4~0.8モル量の中和剤(E)の存在下、水で架橋させたアミン価12.5~81.0(KOHmg/g)の水系ポリウレタン樹脂組成物である。前記水系ポリウレタン樹脂末端のアミン価は1.0~25.0(KOHmg/g)であってもよい。前記水系ポリウレタン樹脂は、鉛筆硬度が2H以上であってもよく、ガラス転移温度が40℃以上であってもよい。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明においては、酸成分として芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジカルボン酸を、ポリオール成分として少なくとも分岐グリコールを使用し、酸成分とポリオール成分とを反応させて得られるポリエステルグリコール(A)、及び水酸基数が3個以上のポリオール(B)を有機ジイソシアネート(C)と、少なくとも遊離のカルボキシル基を有する鎖伸長剤(D)又は三級アミノ基を有する鎖伸長剤(D')とを反応させて得られる末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを、前記遊離のカルボキシル基を有する鎖伸長剤(D)又は三級アミノ基を有する鎖伸長剤(D')の中和量より少ない0.4~0.8モル量の中和剤(E)の存在下で、水で架橋させた酸価12.5~81.0(KOHmg/g)又はアミン価12.5~81.0(KOHmg/g)の水系ポリウレタン樹脂組成物であって、この水系ポリウレタン樹脂組成物を使用することにより、幅広い種類のプラスチックフィルムに対する密着性に優れ、そして、耐水性ならびに耐ブロッキング性に優れ、その形成被膜は表面コーティング用途に適した硬度と透明性を発揮する。

【0009】本発明で用いられるポリエステルグリコール(A)を構成する酸成分としての芳香族ジカルボン酸は、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸等、或いはこれらの酸無水物、アルキルエステル、酸ハライド等の反応性誘導体などを挙げることができる。これらの芳香族ジカルボン酸は単独または2種以上併用して用いられる。

【0010】脂肪族ジカルボン酸は、例えば、マロン酸、琥珀酸、酒石酸、蔞酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、アルキルコハク酸、リノレイン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸等、或いはこれらの酸無水物、アルキルエステル、酸ハライド等の反応性誘導体などを挙げることができる。これらの脂肪族ジカルボン酸は単独または2種以上併用して用いられる。

【0011】前記酸成分中の芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸の比率は重量比で、芳香族ジカルボン酸：脂肪族ジカルボン酸が9.5:0.5~5:5、好ましくは9:1~6:4、より好ましくは9:1~7:3である。芳香族ジカルボン酸が95重量%を超えるとプラスチックフィルムに対する接着性が低下し、50重量%未満では耐水性ならびに耐ブロッキング性が低下する。

【0012】本発明で用いられるポリエステルグリコール(A)を構成するグリコール成分としての分岐グリコールは、例えば、1,2-プロピレングリコール、1-メチル-1,3-ブチレングリコール、2-メチル-1,3-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1-メチル-1,4-ペンチレングリコール、2-メチル-1,4-ペンチレングリコール、1,2-ジメチル-ネオペンチルグリコール、2,3-ジメチル-ネオペンチルグリコール、1-メチル-1,5-ペンチレングリコール、2-メチル-1,5-ペンチレングリコール、3-メチル-1,5-ペンチレングリコール、1,2-ジメチルブチレングリコール、1,3-ジメチルブチレングリコール、2,3-ジメチルブチレングリコール、1,4-ジメチルブチレングリコール等を挙げることができる。これらの分岐グリコールは単独または2種以上併用して用いられる。

【0013】本発明においては、ポリエステルグリコール(A)を構成するグリコール成分として、前記分岐グリコールに加えて、直鎖グリコールを必要に応じて目的とする性能を低下させない範囲で追加成分として使用してもよく、かかる直鎖グリコールは、例えば、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンチレングリコール、

1, 6-ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール等を挙げることができる。これらの直鎖グリコールは単独でまたは2種以上併用して用いられる。

【0014】また、前記ポリエステルグリコール(A)は、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーに対してポリエステルセグメントとして35以上70重量%未満、より好ましくは、40~60重量%未満含有するのがよい。35重量%未満では、塗膜硬度が低下し、耐ブロッキング性が不良になり、また70重量%以上では、密着性が不良になるため好ましくない。

【0015】前記ポリエステルグリコール(A)の数平均分子量は通常500~10000、好ましくは1000~5000、より好ましくは1200~3000である。数平均分子量が500未満では得られるポリウレタン樹脂が硬くて脆くなり、密着性も低下する。また数平均分子量が10000を越えると得られるポリウレタン樹脂が柔らかくなり、耐ブロッキング性も低下する。

【0016】本発明におけるポリエステルグリコール(A)は、酸成分とグリコール成分とを脱水縮合せしめる公知のポリエステル製造方法と同様の方法で得られる。

【0017】本発明で用いられる水酸基数が3個以上のポリオール(B)は、例えば、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントラオール、1, 4-ソルビタン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等を挙げることができる。これらの水酸基数が3個以上のポリオール(B)は単独でまたは2種以上併用して用いられる。前記水酸基数が3個以上のポリオール(B)は、得られるポリウレタン樹脂の水分散性を損なわない範囲で使用するによりプラスチックフィルムに対して密着性を改善することができる。

【0018】本発明で用いられる有機ジイソシアネート(C)は、脂肪族ジイソシアネート(例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 4-ブタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネートなどが例示できる)、脂環族ジイソシアネート(例えば、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、4, 4'-シクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキシルジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンなどが例示できる)、芳香族ジイソシアネート(例えば、トリレンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジベンジルジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネートなどが例示できる)、芳香脂肪族ジイソシアネート(例えば、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどが例示できる)等を挙げることができる。これらの有機ジイソシアネートは単独でも用いることができるし、2種以上の混合物にして用いることもできる。

【0019】本発明で用いられる遊離のカルボキシル基を有する鎖伸長剤(D)は、ジヒドロキシカルボン酸、例えば、ジアルキロールアルカン酸、特にジメチロールアルカン酸(例えば、ジメチロール酢酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、ジメチロールペンタン酸などが例示できる)、ジヒドロキシスクシン酸などを挙げることができる。これらの遊離のカルボキシル基を有する鎖伸長剤(D)は単独でまたは2種以上併用して用いられる。

【0020】本発明で用いられる三級アミノ基を有する鎖伸長剤(D')は、N-アルキルジアルカノールアミン(例えば、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミンなどが例示できる)、N-アルキルジアミノアルキルアミン(例えば、N-メチルジアミノエチルアミン、N-エチルジアミノエチルアミンなどが例示できる)等を挙げることができる。これらの三級アミノ基を有する鎖伸長剤(D')は単独でまたは2種以上併用して用いられる。

【0021】更に、他の使用可能な鎖伸長剤としては、グリコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、プロピレングリコールなどが例示できる)、脂肪族ジアミン(例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、アミノエチルエタノールアミンなどが例示できる)、脂環族ジアミン(例えば、イソホロンジアミン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミンなどが例示できる)、芳香族ジアミン(例えば、キシリレンジアミン、トリレンジアミンなどが例示できる。)等を挙げることができる。これらの他の使用可能な鎖伸長剤は単独でまたは2種以上併用して用いられる。

【0022】これらの鎖伸長剤(D)又は(D')はポリウレタン樹脂の水性化に必要であり、鎖伸長剤(D)

又は(D')は、最終的に得られる水系ポリウレタン樹脂の酸価又はアミン価が12.5~81.0、好ましくは30~65になるように添加するのが好ましい。酸価又はアミン価が12.5未満では、水性化能が低すぎるため水系で安定な自己乳化状態を維持するのが困難となり好ましくない、一方、酸価又はアミン価が81.0を越えると水性化能は十分であるが、被膜が硬くなりすぎたり、また、耐水性が低くなり好ましくない。

【0023】本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物は、従来公知のいかなる方法によっても製造が可能であり、

(1)各成分を一度に反応させるワンショット法または、(2)段階的に反応させる多段法、例えば、有機ポリイソシアネートと活性水素化合物の一部とを反応させてイソシアネート基を末端に有するプレポリマーを形成した後、活性水素化合物の残部を加えて更に反応させて製造する方法などのいずれの方法で製造してもよいが、ポリウレタン分子鎖中へのカルボキシル基又は三級アミノ基の導入が容易である点で多段法が好ましい。また、ポリウレタン樹脂をイソシアネートに対して不活性で水と相溶する有機溶剤中で反応後、水を添加し、その後、有機溶剤を取り除く方法も好ましく使用できる。

【0024】本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物の製造においては、イソシアネートに対して不活性で水と相溶する有機溶剤中で有機ジイソシアネート(C)と、ポリエステルグリコール(A)と、水酸基数が3個以上のポリオール(B)とを反応させてイソシアネート基を末端に有するプレポリマーを形成した後、遊離のカルボキシル基を有する鎖伸長剤(D)又は三級アミノ基を有する鎖伸長剤(D')とを反応させて得られる末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを、中和剤(E)の存在下水中で、水で鎖伸長させると同時に水性化させることによって得られる。ここで言う水性化とは、樹脂を水中に安定に分散もしくは乳化させることを指す。

【0025】プレポリマー合成においては、イソシアネートが過剰系で合成され、その遊離のイソシアネート基の含有量は0.2~3.0重量%であり、好ましくは0.5~2.0重量%である。3.0重量%を越えると、分子量が大きくなりすぎ、0.2重量%未満では、密着性が低下する。

【0026】前記中和剤(E)は、例えば、アンモニア、N-メチルモルホリン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、トリプロピルアミン、エタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールなどが挙げられる。また、三級アミノ基を四級アンモニウム塩として中和する中和剤としては、ハロゲン化アルキル(例えば、ベンジルクロライド、メチルクロライドなど)、硫酸エステル(例えば、硫酸ジメチル、硫酸ジエチルなど)等

が挙げられる。これらの中和剤(E)は単独でまたは2種以上併用して用いられる。

【0027】中和剤(E)の使用量は、前記遊離のカルボキシル基を有する鎖伸長剤(D)又は前記三級アミノ基を有する鎖伸長剤(D')に対して0.4~0.8モル、好ましくは0.6~0.8モルであり、遊離のカルボキシル基又は三級アミノ基を完全に中和することなく一部遊離のカルボキシル基又は三級アミノ基として残すことにより幅広い種類のプラスチックフィルムに対して密着性を向上させることができる。

【0028】前記ポリウレタン樹脂の製造は通常20~140℃、好ましくは40~120℃の温度で行われる。前記反応に際しては、反応を促進させるため、必要により通常ウレタン反応において使用される触媒を使用してもよい。ウレタン反応触媒としては、アミン触媒(例えば、トリエチルアミン、N-エチルモルホリン、トリエチレンジアミンなど)、錫系触媒(例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、オクチル酸錫など)、チタン系触媒(例えば、テトラブチルチタネートなど)等を挙げることができる。触媒の使用量はポリウレタン樹脂に対して通常0.1重量%以下である。

【0029】本発明で使用してもよい、前記イソシアネートに対して不活性で水と相溶する有機溶剤としては、エステル系溶剤(例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテートなど)、ケトン系溶剤(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)、エーテル系溶剤(例えば、ジオキサン、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルなど)、アミド系溶剤(例えば、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなど)等を挙げることができる。これらの溶剤は単独でまたは2種以上併用して用いられ、好ましいものは、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルである。

【0030】このようにして得られる本発明のポリウレタン樹脂の数平均分子量は5000~600000、好ましくは10000~400000である。数平均分子量が5000未満であると、これを用いたコーティング剤の塗膜の乾燥性、耐ブロッキング性が不良となる。一方数平均分子量が600000を越えると、ポリウレタン樹脂溶液の粘度が高いため取扱いが困難となり好ましくない。

【0031】また、このようにして得られる本発明のポリウレタン樹脂の樹脂末端のアミン価は1.0~25.0(KOHmg/g)、好ましくは1.5~16.0(KOHmg/g)である。樹脂末端のアミン価が1.0未満であると、これを用いたコーティング剤塗膜の各種プラスチックフィルムへの密着性が不良となる。一方樹脂末端のアミン価が25.0を越えても塗膜の各種プ

ラスチックフィルムへの密着性が不良になり好ましくない。

【0032】本発明におけるポリウレタン樹脂組成物の乾燥被膜における鉛筆硬度は2H以上である。鉛筆硬度が2H未満では塗膜表面に傷がつきやすく、耐ブロッキング性も不十分となりやすい。

【0033】また、本発明におけるポリウレタン樹脂組成物のガラス転移温度は、40℃以上であり、ガラス転移温度が40℃未満では、塗膜の耐熱性、耐ブロッキング性が不十分となりやすい。

【0034】本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物はそのままでも、プラスチックフィルム用コーティング剤として使用されるが、必要に応じて顔料や染料、固形分や粘度調整のための水、ブロッキング防止剤、分散安定剤、揺変剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、増粘剤、分散剤、界面活性剤、触媒、フィラー、滑剤、帯電防止剤等を添加し、これらをボールミル、サンドグラインドミル等を用いて混合して得られる組成物をプラスチックフィルム用コーティング剤として使用してもよい。

【0035】更にアミノプラスト化合物、エポキシ化合物、カルボジイミド化合物などの架橋剤を添加して使用することが好ましい。これらの架橋剤を添加したプラスチックフィルム用コーティング剤は、各種プラスチックフィルムに適用した場合、非常に優れた密着性を示し、

耐水性、耐溶剤性が向上する。

【0036】本発明のプラスチックフィルム用コーティング剤を適用する対象フィルムは、例えば、ポリエステルフィルム（延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（以下、PETフィルムと記す）など）、ナイロンフィルム（延伸ナイロンフィルム、未延伸ナイロンフィルムなど）、ポリオレフィンフィルム（ポリエチレンフィルム（以下、PEフィルムと記す）、延伸ポリプロピレンフィルム（以下、OPPフィルムと記す）、未延伸ポリプロピレンフィルム（以下、CPPフィルムと記す）など）等が好ましく、コロナ放電処理などの表面処理を施したフィルムも好ましく使用できる。なかでも、コロナ放電処理などの表面処理を施した延伸ポリプロピレンフィルム及び未延伸ポリプロピレンフィルムがより好ましく使用できる。コロナ放電処理などの表面処理を施すことにより密着性を向上させることができる。

【0037】

【実施例】以下に、実施例及び比較例に基づき、本発明を更に詳細に説明する。実施例及び比較例中、部及び％は、重量部及び重量％をそれぞれ表す。

【0038】実施例、比較例に使用したポリエステルグリコールの組成を表1に示した。

【0039】

【表1】

ポリエステルグリコール		A	B	C
酸成分	テレフタル酸	1	1	—
	イソフタル酸	1	1	—
	アジピン酸	1	1	1
	シクロヘキサジカルボン酸	—	—	1
グリコール成分	エチレングリコール	1	1	1
	ネオペンチルグリコール	1	—	1
数平均分子量		2000	2000	2000

#### 【0040】実施例1

ポリエステルグリコールA 580部、トリメチロールプロパン 15部、メチルエチルケトン 667部を加え十分攪拌溶解し、次いでイソホロンジイソシアネート 300部を加え75℃で1時間反応させた。反応終了後、60℃まで冷却し、ジメチロールプロピオン酸 105部、トリエチルアミン 59部（ジメチロールプロピオン酸に対し0.6モル）を加え、75℃で反応させてNCO含量が1.0%の末端イソシアネート基を有するプレポリマー溶液を得た。次いでこのプレポリマーを40℃まで冷却して、水1857部を加え、ホモミキサーで高速攪拌し、乳化した。この樹脂溶液を加熱減圧下、メチルエチルケトンを留去し、固形分35%の水系ポリウレタン樹脂組成物1を得た。得られた水系ポリウレタン樹脂組成物1の物性及び各種フィルムに対する密着性を測定した。結果を表2に示した。

【0041】実施例2～5、比較例1～3

実施例1と同様な方法で表2に示す割合で各種原料を使

用して実施例2～6、表3に示す割合で各種原料を使用して比較例1～6の水系ポリウレタン樹脂組成物を得た。得られた水系ポリウレタン樹脂組成物の物性及び各種フィルムへの密着性も表2、表3に示した。

【0042】下記に示した4種のフィルムを密着性の測定に使用した。

【0043】1. OPP：厚さ100μm、コロナ放電処理延伸ポリプロピレンフィルム

2. CPP：厚さ60μm、コロナ放電処理未延伸ポリプロピレンフィルム

3. PET：厚さ100μm、コロナ放電処理延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム

4. PE：厚さ60μm、コロナ放電処理延伸ポリエチレンフィルム

水系ポリウレタン樹脂組成物は下記に示す方法で評価した。

(1) 数平均分子量

ポリスチレン検量線による、ゲルパーミエーションクロ

マトグラフィー (GPC) 法により測定した。

(2) 酸価

固形分 1 g 中に含まれる遊離カルボキシル基を中和するに要する KOH の mg 数を示し、合成に用いた遊離のカルボキシル基を有する鎖伸長剤 (D) の仕込量より算出した。

(3) アミン価

固形分 1 g 中に含まれるアミンを中和するに要する酸と当量の KOH の mg 数を示し、合成に用いた三級アミノ基を有する鎖伸長剤 (D') の仕込量より算出した。

(4) 末端アミン価

全アミン価から第 3 アミン価 (遊離のカルボキシル基の中和剤由来) を差し引いたアミン価を示し、滴定して求めた。

(5) ガラス転移温度

動的粘弾性における損失弾性率 ( $E''$ ) が極大となった時の温度をガラス転移温度とし、測定条件は、周波数: 10 Hz、昇温速度: 毎分 2℃である。

(6) 鉛筆硬度

水系ポリウレタン樹脂組成物を乾燥膜厚 75~100 μ

m になるように鋼板に塗布し、室温 (25℃) 乾燥を 24 時間行い、その後 50℃ で 3 時間、そして 120℃ で 20 で 20 分乾燥して塗膜を得た。塗膜の鉛筆硬度は、JIS K5400 の試験機法に基づいて測定した。

(7) 密着性

実施例、比較例で得られた水系ポリウレタン樹脂組成物を上記各種フィルムに乾燥膜厚 10 μm になるように塗布し、室温 (25℃) 乾燥した後、80℃ で 5 分熱処理を行った。塗膜の密着性は、JIS K5400 の基盤目テープ法に基づいて評価した。

【0044】塗布面に 2 mm マスを基盤目状に 100 マス作り、セロハン粘着テープを貼り付け、これを急速に剥がしたときの皮膜がフィルムから剥離する度合いから密着性を評価した。評価結果は下記のように表示した。

【0045】

◎: 全く剥がれなかったもの

○: 80% 以上フィルムに残ったもの

×: 20% 以下にとどまったもの

【0046】

【表 2】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
ウレタン樹脂組成	トリメチルトリメチル	A	A	A	A	A	A
	トリメチルトリメチル	58.0	60.6	56.2	58.8	58.0	59.1
	トリメチルトリメチル	1.5	0.3	1.4	1.5	1.5	1.5
	トリメチルトリメチル	10.5	10.9	10.1	10.6	10.5	
	トリメチルトリメチル	—	—	—	—	—	8.9
計		100	100	100	100	100	100
酸価 (KOH mg/g)		43.9	45.6	42.3	44.3	43.9	—
アミン価 (KOH mg/g)		—	—	—	—	—	45.0
中和アミン (トリメチル/ミン)		0.6	0.75	0.75	0.75	0.4	—
四級化剤 (硫酸ジメチル)		—	—	—	—	—	0.6
末端アミン価 (KOH mg/g)		5.4	3.4	7.4	1.7	8.0	5.4
ガラス転移温度 (℃)		41	40	41	40	41	40
鉛筆硬度		2H	2H	3H	2H	3H	H
密着性	OPP	◎	○	◎	○	◎	◎
	CPP	◎	○	◎	○	◎	◎
	PEI	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	PE	◎	◎	◎	◎	◎	◎

DMPA: ジメチルトリメチル

MDEtA: N-メチルトリメチル

【0047】

【表 3】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
ウレタン樹脂組成	ポリメタクリレート	B	C	A	A	A	A C
	トリメチロールアミン	58.0	58.0	82.6	58.0	75.0	28.1 41.3
	ジメチロールエタノール酸	1.5	1.5	—	1.5	1.4	0.7
	N-メチルイタリミド	10.5	10.5	8.3	10.5	9.4	6.7
	イソプロピルイソシアネート	—	—	—	—	—	—
計		90.0	90.0	14.1	80.0	20.2	23.2
酸価 (KOHmg/g)		100	100	100	100	100	100
アミン価 (KOHmg/g)		43.9	43.9	13.8	43.9	14.2	28.0
アミン価 (KOHmg/g)		—	—	—	—	—	—
中和アミン (トリメチル)		0.76	0.75	0.6	1.2	0.75	0.75
(中和比: 対 DMPA)							
四級化剤 (硫酸ジメチル)		—	—	—	—	—	—
(中和比: 対 MDETA)							
末端アミン価 (KOHmg/g)		—	—	—	—	—	—
ガラス転移温度 (°C)		3.4	3.4	0	0.1	3.4	1.7
鉛筆硬度		38	11	33	40	36	30
鉛筆硬度		H	B	F	3H	2H	H3
密着性	OPP	X	X	X	X	X	X
	CPP	X	X	X	X	X	X
	PET	○	○	○	○	○	○
	PI	○	○	○	○	○	○

## 【0048】実施例7～9

実施例1で得られた水系ポリウレタン樹脂組成物1に各種架橋剤を表4に示す割合で添加混合してプラスチックフィルム用コーティング剤を得た。これらのOPPフィルムへの密着性及び皮膜の耐水・耐溶剤性を評価した。結果を表4に示した。

【0049】コーティング剤は下記に示す方法で評価した。

## (1) OPPフィルムへの密着性の評価

各コーティング剤を厚み100 $\mu$ mのコロナ放電処理OPPフィルムへ乾燥膜厚10 $\mu$ mになるように塗布し、室温(25℃)乾燥した後、80℃で5分熱処理を行った。塗膜の密着性は、JIS K5400の基盤目テープ法に基づいて評価した。

【0050】塗布面に2mmマスを基盤目状に100マス作り、セロハン粘着テープを貼り付け、これを急速に剥がしたときの皮膜がフィルムから剥離する度合いから密着性を評価した。評価結果は下記のように表示した。

## 【0051】

◎: 全く剥がれなかったもの

○: 80%以上フィルムに残ったもの

×: 20%以下にとどまったもの

## (2) 耐水・耐溶剤性の評価

各コーティング剤を乾燥厚み約200～300 $\mu$ mになるように塗布し室温乾燥(25℃)を24時間行い、その後50℃で3時間、そして120℃で20分乾燥して皮膜を作成した。

【0052】この皮膜から2×4cmの試験片を切り取りこの試験片を(1)40℃の温水、(2)70℃の温水、(3)酢酸エチル/トルエン=1/1(重量比)、(4)エタノール、(5)イソプロピルアルコールに24時間浸漬し、浸漬前の重量と浸漬後の重量を測定し、重量の増加率(%)で表示した。

## 【0053】

## 【表4】



	実施例 1	実施例 7	実施例 8	実施例 9
実施例1の水系ウレタン 樹脂組成物1	100	100	100	100
架橋剤	E-01	—	29	—
	E-02	—	30	—
	EX-313	—	—	8.9
密着性	室温乾燥(25℃) →80℃×6分	○	○	○
耐温水性 (40℃)	100	25	10	10
耐温水性 (70℃)	210	25	10	20
耐酢酸1% / 1h 性	190	190	65	65
耐IPA 性	120	50	40	50
耐IPA 性	50	65	50	60

E-01、E-02：多官能イソジミド化合物 固形分40%（日清紡 製）

EX-313：IPDI化合物 固形分100%（三菱化成 製）

【0054】本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物は、幅広い種類のプラスチックフィルムに優れた密着性を有していることが確認された。そして、架橋剤（カルボジイミド化合物、エポキシ化合物）を添加した皮膜は耐水・耐溶剤性が向上していることが確認された。

【0055】

【発明の効果】本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物により、幅広い種類のプラスチックフィルムに対して密着性に優れ、その形成被膜は表面コーティング用途に適した硬度と透明性を有している水系ポリウレタン樹脂組成物が得られる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J034 BA08 CA03 CA04 CA05 CA22  
 CB02 CB03 CB04 CB07 CB08  
 CC01 CC02 CC03 CC05 CD01  
 DB04 DC02 DC03 DF01 HA07  
 HC01 HC02 HC03 HC12 HC13  
 HC15 HC17 HC61 HC63 HC64  
 HC71 JA02 KA01 KD11 KD12  
 QA05 QB19  
 4J038 DG051 DG081 DG111 DG271  
 DG281 DG291 GA06 GA09  
 JA69 JB18 MA08 MA10 MA13  
 NA01 NA11 NA12 PC08

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 982 331 A1**

(12)

**EUROPEAN PATENT APPLICATION**

(43) Date of publication:  
01.03.2000 Bulletin 2000/09

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C08G 18/08**, **C08G 18/42**,  
**C09D 175/06**

(21) Application number: **98306952.7**

(22) Date of filing: **28.08.1998**

(84) Designated Contracting States:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE**  
Designated Extension States:  
**AL LT LV MK RO SI**

(71) Applicant:  
**Council of Scientific and**  
**Industrial Research**  
**New Delhi 110 001 (IN)**

(72) Inventors:  
• **Ramathan, Lalgudi Srinivasan**  
**Maharashtra (IN)**

• **Raut, Kundalik Ganpat**  
**Maharashtra (IN)**  
• **Srinivasan, Subagiri Ramaswamyiyengar**  
**Maharashtra (IN)**  
• **Sivaram, Swaminathan**  
**Maharashtra (IN)**

(74) Representative:  
**Skailes, Humphrey John**  
**Frank B. Dehn & Co.,**  
**European Patent Attorneys,**  
**179 Queen Victoria Street**  
**London EC4V 4EL (GB)**

(54) **An improved process for the preparation of stable aqueous urethane dispersions**

(57) This invention relates to the process for the preparation of aqueous polyurethane dispersions, which comprises preparing an isocyanate terminated carboxyl group containing prepolymer, by preparing a solution of a polyol in an organic solvent, adding an ionic group containing compound to this solution, heating this mixture at a controlled temperature, adding an isocyanate in the reaction mixture optionally in the presence of a catalyst depending upon the isocyanate, stirring, neutralizing and cooling the mixture at ambient temperatures and finally dispersing the mixture in water to obtain the product.

**EP 0 982 331 A1**

**Description**

[0001] This invention relates to a process for the preparation of stable aqueous polyurethane dispersions. More particularly it relates to a process for the preparation of aqueous polyurethane dispersions by reacting a polyester polyol, preferably, branched and more preferably, a polyester polyol containing a long chain triol, having a number average molecular weight of about 300-3000 and containing

- i. an ionic group of about 2- 100 milliequivalents per 100 gram of prepolymer;
- ii. optionally a polyether polyol, preferably poly(propyleneglycol) of molecular weight 500-5000, and
- iii. aliphatic or aromatic isocyanate having functionality  $\geq 2$ .

The isocyanate terminated and carboxyl group containing prepolymer prepared as described above, upon neutralisation with amines, preferably, tertiary amines, gives stable aqueous dispersions of polyurethanes.

**Background of the Invention**

[0002] Polyurethanes are used for a wide range of commercial applications such as adhesives, coatings on different substrates including textiles, plastics, wood, glass fibers, metals and the like due to their extremely good chemical and abrasion resistance, toughness, flexibility and durability. Conventionally, these polyurethane coating products are diluted with organic solvents to get desirable consistency before application. As the coating dries, these organic solvent vapors escape into the atmosphere. This is both economically and environmentally disadvantageous on account of the higher cost of organic solvents, and the pollution and health hazards caused by such fugitive emissions. More importantly, these organic vapors pollute the atmosphere and create serious health hazards.

[0003] Many approaches are reported in prior art to form polyurethane coatings from the dispersion of these polymers in water. The use of water is economically advantageous as well as it does not pollute the atmosphere. However, polyurethane polymers are not compatible with water i.e they do not form stable dispersions in water until special process and/or special monomer(s) are used in their preparation.

[0004] One such approach in the prior art is the use of external emulsifiers to disperse and stabilise the polymers in water (US Patent 2,968,575). Though these emulsifiers stabilise the polymer in water, they possess the disadvantage that such coatings are themselves sensitive to water, and hence give poor coating performance in terms of hydrolytic stability. To overcome the above drawback, ionic groups are incorporated into the polyurethane backbone during polymerisation. Upon neutralising these ionic groups the respective salts formed act as an internal emulsifier. One such approach (Neth. Pat Appln. 6,410,928) discloses the use of cationic ionomers for preparing polyurethane latexes. In another approach (Ger. Offen. 2,744,544) polyurethane production was disclosed using anionic ionomers. The incorporation of nonionic emulsifiers in the polyurethane backbone is disclosed in U.S. Pat 4,190,566. Further improvements in properties of coating derived from polyurethane dispersion are obtained by combining both ionic and non-ionic group in the polymer backbone. This has been disclosed in U.S. Pat 4,238,378.

[0005] These prior art patents are related to the production of linear polyurethane dispersions. Coatings derived from these linear polyurethane dispersions possess limited water resistance and do not have good solvent resistance.

[0006] Ger Pat. 4,237,965 discloses the production of aqueous polyurethane binders from dimer diol and trimethylol propane as isocyanate reactive group for stoving lacquers. Herein, branching in the diol is expected to increase water resistance along with other important properties. Nevertheless, the externally added short chain triol increases the prepolymer viscosity, resulting in the reduction of the solid content of the dispersion to about 25%. Jap. Pat. 06,329,744 and Jap. Pat. 06,93,068 disclose the production of water dispersible polyurethane resin using trimethylol propane along with other isocyanate reactive components. The externally added short chain triol contributes more to the hard segment of the polymer. Further, crosslinking with aminoplast resins results in coatings with diminished flexibility and more prone to cracking.

Polyurethane dispersions disclosed in the prior art are normally derived from linear diols as one of the isocyanate reactive component and some quantity of short chain triols to impart a certain degree of branching / crosslinking. The main disadvantage of using short chain triols externally are a) undesirable increase in viscosity during prepolymer production b) insufficient branching/crosslinking c) short chain triols contribute more to hard segment and cracking of film is observed d) poor hydrolytic stability.

**Objects of the invention**

[0007] Therefore, the object of the present invention is to provide a process for the preparation of stable aqueous poly-

urethane dispersions which are stable over a wide range of temperature and under high shear force.

Another object of the present invention is to obtain coating with good water and chemical resistance particularly when crosslinked with aminoplast resins.

[0008] Yet another object of the present invention is to provide a coating with superior flexibility.

### Detailed Description of the Invention

[0009] Accordingly, the present invention provides a process for the preparation of aqueous polyurethane dispersions which comprises of preparing an isocyanate terminated carboxyl group containing prepolymer, by preparing a solution of a polyol in an organic solvent, adding an ionic group containing compound to this solution, heating this mixture to a temperature ranging between 40°C and 120°C, adding an isocyanate in this reaction mixture, either in presence or absence of a catalyst depending upon the isocyanate, and stirring the mixture for a period ranging between 1 and 16 hours, neutralizing this mixture with a base, cooling the mixture to ambient temperature and dispersing the mixture in water to obtain the product.

[0010] In an embodiment of the present invention, the polyol used may be a linear polyether and/or polyester diol which is normally used in polyurethane synthesis and, more particularly, branched polyester polyol of molecular weight in the range of 300 to 5000 more preferably in the range of 300 to 3000.

[0011] In another embodiment the polyether/polyester diols may contain three or more hydroxyl groups, and having an hydroxyl number between 50 and 100 mg KOH/gm and acid number preferably less than 2 mg. KOH/ gm.

[0012] In another embodiment the organic solvent used for preparing the solution of the polyol, may be selected from substantially non-reactive organic solvents to the isocyanate polyaddition reaction. containing carbon and hydrogen with or without other elements such as oxygen or nitrogen exemplified by dimethyl formamide, esters, ethers, ketoesters, ketones ( e.g acetone and butan-2-one), glycol ether esters, chlorinated hydrocarbons, aliphatic and alicyclic hydrocarbons, pyrrolidones (e.g N-methyl-2-pyrrolidone) hydrogenated furans and aromatic hydrocarbons or mixtures thereof.

[0013] In yet another embodiment the ionic group used may be an organic compound, containing, atleast, one active hydrogen and, atleast one group, capable of salt formation and may be selected from compounds having the general formula,



Wherein R represents a straight or branched hydrocarbon containing 1 to 12 carbon atoms and m, n represent values between 1 and 3, more preferably the acids of the aforementioned formula wherein m=2, n=1 and R= - CH<sub>3</sub>, exemplified by α,α'-dimethylol propionic acid, and other acids including hydroxy, amino hydroxy, amines and mercapto carboxylic acids, sulphonic acids, hydroxy and amino sulphonic acids such as dimethylol propionic acid, oxaluric acid, anilido acetic acid, dihydroxy tartaric acid, 2,6- dihydroxy benzoic acid, glycolic acid, thio glycolic acid, glycine, alpha allanine, 6-amino caproic acid, 2-hydroxy ethane sulphonic acid, 4,6-diamino benzene, 1,3-disulphonic acid and 2-amino diphenylamino sulphonic acid more preferably the carboxylate groups.

[0014] In still another embodiment the concentration of the ionic group may be in the range of 2 to 100 milliequivalents, preferably 2- 80 milliequivalents, more preferably about 10 - 60 milliequivalents and most preferably about 15 -50 milliequivalent.

[0015] In another embodiment the organic diisocyanate may be (cyclo) aliphatic, and/or aromatic type. (Cyclo) aliphatic isocyanates are the most preferred one because of better UV/weathering properties of the derived film, exemplified by 2,2,4-trimethyl hexamethylene diisocyanate, 1,4-tetramethylene diisocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate(HDI), isophorone diisocyanate(IPDI), 4,4'-methylene-bis- (cyclohexane diisocyanate), meta or para- tetramethyl xylene diisocyanate and α, α'-xylylene diisocyanate. Examples of suitable aromatic diisocyanates are toluene diisocyanate, 1,4 phnylene diisocyanate, 4,4'-diphenyl methane diisocyanate, meta or paratetramethyl xylene diisocyanate. In addition to organic diisocyanates, polyfunctional isocyanates can be used in place of, or in combination with diisocyanates. Suitable higher polyisocyanates include 2,4,6-triisocyanato toluene, 4,4',4"- triisocyanate triphenyl methane, 1,2,4- benzene triisocyanate, biurets of diisocyanates, trimer of HDI, IPDI and TMP (3-D Trimethylol propane) adducts of TDI (Toluene diisocyanate), IPDI, HDI, MDI (Methylene diisocyanate), TMXDI (3 D Tetramethyl xylene diisocyanate) and the like.

[0016] In another embodiment of the present invention, catalyst may be optionally used to enhance the isocyanate - hydroxyl reaction. Suitable catalysts include triethylene diamine, morpholine, N-ethylmorpholine, piperazine, triethanolamine, triethylamine, dibutyltindilaurate, stannous octoate, dioctyl tin di acetate, lead octoate, stannous tallate and dibutyltindioxide.

[0017] In still another embodiment of the present invention, the base used for neutralization may be selected from primary, secondary, tertiary amines and / or alkali metal hydroxides such as substituted tertiary amines exemplified by,

trimethylamine, triethylamine, triisopropylamine, tributylamine, N,N-dimethylcyclohexylamine, N,N-dimethylstear-  
ylamine, N,N-dimethylaniline, N-methylmorpholine, N-ethylmorpholine, N-methylpiperazine, N-methyl-2-pyrrolidone,  
N-methylpiperidine, N,N-dimethylamino ethanol, N,N-diethylethanolamine, triethanolamine, N-methyldiethanol amine,  
dimethylamino propanol, 2-ethoxyethyldimethylamine, N-hydroxyethylpiperazine, 2-(2-dimethyl amino ethoxy) ethanol  
and 5-diethyl amino-2-pentanone., or alkali metal hydroxides like NaOH, KOH, LiOH and the like.

[0018] In a feature of the present invention the branched polyester polyols are prepared by condensation polymerisa-  
tion reaction between a hydroxyl and/or carboxyl terminated linear polyester and a polyfunctional polyol of low molecu-  
lar weight. The linear polyesters are normally prepared from dibasic acids and a diol. Dibasic acids include, adipic acid,  
succinic acid, sebacic acid, azelaic acid, isophthalic acid, 1,4 - cyclohexane dicarboxylic acid, phthalic acid, terephthalic  
acid, tetrahydro phthalic acid, phthalic anhydride and tetrahydro phthalic anhydride. Suitable diols such as ethylene gly-  
col, 1,2-propyleneglycol, 1,3-propyleneglycol, diethylene glycol, 1,4-butane diol, 1,3-butane diol, 1,6-hexane diol, 1,8-  
octane diol, neopentyl glycol, 2-methyl-1,3- propane diol and 1,4-cyclohexane dimethanol. The low molecular weight  
polyfunctional polyol include trimethylol propane, ditrimethylol propane, 1,2,6-hexane triol (its isomers), pentaerythrytol,  
di and tripentaerythrytol, sorbitol and glycerine. Polyesterification reactions are self catalysed by carboxyl group of the  
acid components, but, since the concentration of these groups decreases with increasing conversion, other catalysts  
are often employed to maintain the rate of reaction. Catalysts include protonic acids, lewis acids, titanium alkoxides, and  
dialkyl tin (IV)oxides. Strongly acidic catalysts tend to promote discolouration and hydrolysis of the product unless they  
are neutralised and removed from the polyesters. It is preferred to use the approach via condensation with excess diol  
followed by base catalysed alcoholysis to obtain high molecular weight.

[0019] In another feature of the present invention in combination with the branched polyester polyol the following poly-  
ols can optionally be used.

1. Linear polyester polyols which are derived from the reaction of dicarboxylic acids and diols.
2. Linear or branched polyether polyols preferably linear like polyethylene glycol, polypropylene glycol and the like  
and more preferably polypropylene glycol of molecular weight 300 - 3000
3. Polylactones e.g, polymers derived from the reaction of  $\epsilon$ -caprolactone with dihydric alcohols.
4. Polycarbonates normally derived by the reaction of diols and diaryl carbonates or phosgene.
5. Polythioethers, polythioether esters, polythio mixed ethers.
6. Polyacetals which are formed from the reaction of diols and formaldehyde.

[0020] In another feature of the present invention the solvent amount should be sufficient to provide the prepolymer  
having a sufficiently low viscosity to enhance the formation of urethane dispersion. Low boiling solvents like acetone,  
methyl ethyl ketone are very often mixed with high boiling solvents, during the preparation of urethane prepolymer.  
Advantageously, the low boiling solvents can be removed from the dispersion either by vacuum distillation or by thin film  
evaporation. The high boiling solvents on the other hand are normally retained in the dispersion and enhance the coa-  
lescence of the dispersed particles during the process of film formation.

[0021] In yet another feature of the present invention normally primary, secondary and hydroxyl group containing  
amines are not preferred because they react with the free isocyanates of the prepolymer and thereby act as a chain  
terminator or chain extender rather to play the role of neutralising agent.

[0022] In still another feature of the present invention the isocyanate terminated carboxyl group containing prepolymer  
is prepared by reacting branched polyester polyol, an ionic group bearing organic compound and an organic diisocy-  
anate. The above components can be reacted simultaneously or sequentially to produce random or block copolymers  
respectively. Normally the ratio of isocyanate group to active hydrogen containing group is maintained between 1.05  
and 3, preferably about 1.2 to 2 and most preferably about 1.3 to 1.6 on an equivalent basis. The temperature of the  
reaction between isocyanate and the isocyanate reactive groups is maintained normally below 150°C and more prefer-  
ably about 40 - 120°C, and most preferably about 60-100°C. It is desirable to use an isocyanate non reactive solvent  
during the prepolymer production to ensure better temperature control.

[0023] The neutralisation step may be carried out preferably before the formation of the prepolymer i.e treating the  
component containing ionic group(s) and more preferably during dispersion stage i.e., addition of part or all neutraliser  
into water and most preferably after prepolymer formation but prior to dispersion step. During neutralisation the temper-  
ature is maintained between 20 and 150°C, but normally conducted below 100°C and more preferably between 30 and  
80 °C and most preferably between 50 and 70°C, with good agitation. Dispersion step can be carried out by any one of  
the following ways.

- a) Water is added to the neutralised prepolymer with good stirring.
- b) Unneutralised prepolymer is added to water containing the neutralising agent.
- 5 c) Neutralised prepolymer is added to water with good agitation.

[0024] When dispersion is carried out according to step (a), initially viscosity pickup is observed. This is because, organic phase is continuous initially and as water addition is continued a phase change will occur, and viscosity of the dispersion is reduced. When dispersion is carried out in accordance with step (b), chain extension of isocyanate group  
 10 takes place before neutralisation. This eventually leads to higher particle size of the final dispersion. Also, the dispersion step is obviated. This problem can be solved by the incorporation of more hydrophilic moieties and/or neutralising agent to water. Coating obtained from these dispersion becomes more sensitive to water due to more hydrophilic centers. In the present invention dispersion is carried out according to step (c) i.e., prepolymer is added to water. The temperature of the prepolymer is maintained below 120°C, more preferably between 30 and 100°C and most preferably between 50-  
 15 80°C. The water temperature is normally maintained below 80°C, more preferably at 50°C and most preferably between 25 and 40°C. Using this dispersion technique, it is possible to control viscosity pickup and higher particle size buildup of the dispersion obtained from step (a) and (b) respectively.

[0025] The urethane dispersion obtained by this invention is branched and/or crosslinked (particularly via allophanate linkages). These dispersions dry at ambient temperature and find applications in coating industry preferably as an  
 20 architectural paint, and leather coatings. The air dried film exhibits good water and chemical resistance. However, to meet the stringent specifications defined by the Original Equipment Manufacturers the polyurethane dispersions obtained by the present invention are crosslinked with aminoplast resins and cured at suitable temperature resulting in films with excellent water, chemical, abrasion, weather resistance. Amino plast resins used in the present invention include, melamine formaldehyde (ME), urea formaldehyde (UF) and other formaldehyde based resin system. Crosslink-  
 25 ing takes place at elevated temperature normally above 80°C, more preferably between 100 and 160°C and most preferably between 120 and 140°C. The amount of aminoplast resin normally varies from 3 to 20 parts per hundred of resin (phr), more preferably between 5 and 15 phr, and most preferably between 7 and 12 phr.

[0026] The single component polyurethane dispersions thus obtained are stable over a wide range of temperatures, possess good shear resistance. The particle size is generally below 1.0  $\mu$  preferably between .001  $\mu$  and 0.5  $\mu$ . The  
 30 average particle size is less than about 0.5  $\mu$  and preferably between 0.01 and 0.2  $\mu$ . A very small particle size thus obtained by the present invention enhances the stability of the dispersion and also the surface gloss of dried film.

[0027] The process for the present invention is described herein below with examples which are illustrative only and should not be construed to limit the scope of the present invention in any manner.

#### 35 EXAMPLE 1:

[0028] This example illustrates the preparation of aqueous polyurethane from a branched polyester polyol, derived from trimethylol propane. These polyesters were prepared by mixing 576.2 g adipic acid, 410.8 g neopentyl glycol and 36.0 g xylene in a four neck two litre flask equipped with a thermometer, a glass tube for nitrogen sparging, a Dean and  
 40 Stark trap attached with a double walled condenser and a stirrer with three inch half moon blade. The contents were heated up to 100°C and added 0.6 g of dibutyl tin oxide. The temperature was then increased slowly (10°C/hr) upto 170°C. The reaction was then maintained at that temperature till the removal of 116 mL water. The acid value was around 75  $\pm$  5 milligram KOH/gram of sample. Then 176.4 g of trimethylol propane was added and heating was continued at 220°C  $\pm$  20°C during which time an additional 28 mL of water was collected. The acid value was  $\leq$  2 milligram  
 45 KOH per g resin. The polyester thus obtained had a hydroxyl value 207 milligram KOH per g resin and an acid value 1.35 milligram KOH per g resin. To 180.0 g of the above polyester resin, 20.1 g dimethylol propionic acid and 150 g N-methyl-2-pyrrolidone were charged in a four neck two litre flask equipped with a thermometer, a glass tube for nitrogen sparging, a condenser and a stirrer with three inch half moon blade. The contents were heated upto 70°C. The reaction  
 50 mixture was kept at that temperature for one hour. 149.9 g isophorone diisocyanate was added dropwise using an addition funnel for about 30 min. The temperature was maintained at 70°C during this exothermic reaction. The reaction was continued till the isocyanate value reached 3.4% (theoretical NCO = 4.5%), as determined by dibutyl amine titration. Triethyl amine, 17.1g was then added and stirred well for 10-15 min. 250 g of prepolymer thus obtained was then added to 235 g of water with stirring to give an aqueous polyurethane dispersion with % solid = 36.9, viscosity = 93 cps and  
 55 pH = 9.03.

#### Example 2:

[0029] This example concerns the preparation of aqueous polyurethane from a branched polyester polyol, derived

from 1,2,6-hexanetriol. These polyesters were prepared by mixing 576.2 g adipic acid, 410.8 g neopentyl glycol and 36.0 g xylene in a four neck two litre flask equipped with a thermometer, a glass tube for nitrogen sparging, a Dean and Stark trap attached with a double walled condenser and a stirrer with three inch half moon blade. The contents were heated upto 100°C and added 0.6 g of dibutyl tin oxide. The temperature was then increased slowly (10°C/hr) upto 170°C. The reaction was then maintained at that temperature till the removal of 116 mL water. The acid value was around 75 ± 5 milligram KOH/gram of sample. Then 176.4 g of 1,2,6-hexanetriol was added and heating was continued at 220°C ± 20°C during which time an additional 28 mL of water was collected. The acid value was ≤ 2 milligram KOH per g resin. The polyester thus obtained had a hydroxyl value 207 milligram KOH per g resin and an acid value 1.35 milligram KOH per g resin.

[0030] To 180.0 g of the above polyester resin, 20.1 g dimethylol propionic acid and 150 g N-methyl-2-pyrrolidone were charged in a four neck two litre flask equipped with a thermometer, a glass tube for nitrogen sparging, a condenser and a stirrer with three inch half moon blade. The contents were heated upto 70°C. The reaction mixture was kept at that temperature for one hour. 149.9 g isophorone diisocyanate was added dropwise using an addition funnel for about 30 min. The temperature was maintained at 70°C during this exothermic reaction. The reaction was continued till the isocyanate value reached 3.4% (theoretical NCO = 4.5%), as determined by dibutyl amine titration. Triethyl amine, 17.1g was then added and stirred well for 10-15 min.. 250 g of prepolymer thus obtained was then added to 235 g of water with stirring to give an aqueous polyurethane dispersion with %solid = 35.82, viscosity = 524 cps and pH = 8.87.

#### Comparitive Example 1:

[0031] A linear polyester polyol is prepared by charging 596.5 g adipic acid, 566.9 g neopentyl glycol and 36.0 g xylene in a four neck two litre flask equipped with a thermometer, a glass tube for nitrogen sparging, a Dean and Stark trap attached with a double walled condenser and a stirrer with three inch half moon blade. The contents were heated upto 100°C and 0.6 g of dibutyltin oxide was added. The temperature was then increased slowly upto 220°C. The temperature was maintained at 220°C ± 2°C, till the acid value reaches ≤ 2 milligram KOH per g resin. The polyester thus obtained had hydroxyl value of 145 milligram KOH per g resin and an acid value of 2.06 milligram KOH per g resin. To 217.5 g of the above polyester resin, 19.5 g dimethylol propionic acid and 150 g N-methyl-2-pyrrolidone were charged in a four neck 2 litre flask equipped with a thermometer, a glass tube for nitrogen sparging, a condenser and a stirrer with three inch half moon blade. The contents were heated upto 70°C. The reaction mixture was held at this temperature for one hour. 113.1 g isophorone diisocyanate was added drop wise using an addition funnel for about 30 min. The temperature was maintained at 70°C during this exothermic reaction. The reaction was continued till the isocyanate value reaches 1.21 % (theoretical NCO = 4.5%), which was determined by dibutyl amine titration. 15.6 g triethyl amine was then added and stirred well for 10-15 min. 250 g of prepolymer thus obtained was then added to 235 g of water with stirring to give an aqueous polyurethane dispersion with % solid = 38.8, viscosity = 46.4 and pH = 7.4.

#### Comparitive Example 2:

[0032] This example illustrates the addition of short chain triol(trimethylol propane) to a linear polyester and processing urethane dispersion thereof. The linear polyester polyol is prepared by charging 106.8 g adipic acid, 101.6 g neopentyl glycol and 6.5g xylene in a four neck two litre flask equipped with a thermometer, a glass tube for nitrogen sparging, a Dean and Stark trap attached with a double walled condenser and a stirrer with three inch half moon blade. The contents were heated upto 100°C and 0.12 g of dibutyltin oxide was added. The temperature was then increased slowly upto 220°C. The temperature was maintained at 220° ± 2°C, till the acid value reaches ≤ 2 milligram KOH per g resin. The polyester thus obtained had hydroxyl value of 145 milligram KOH per g resin and an acid value of 2.06 milligram KOH per g resin. To the 195.5g polyester polyol thus obtained, charged 2.9 g trimethylol propane, 19.8 g dimethylol propionic acid and 150.0 g N-methyl-2-pyrrolidone in a four neck two litre flask equipped with a thermometer, a glass tube for nitrogen sparging, a condenser and a stirrer with three inch half moon blade. The contents were heated upto 70°C. The reaction mixture was kept at that temperature for one hour. 131.8 g isophorone diisocyanate was added drop wise using an addition funnel for about 30 min. The temperature was maintained at 70°C during this exothermic reaction. The reaction was continued till the isocyanate value reached 4.00 % (theoretical NCO = 3.96%), which was determined by dibutyl amine titration. 15.0 g triethyl amine was then added and stirred well for 10-15 min. 200 g of prepolymer thus obtained was then added to 235 g of water with stirring gives a polyurethane dispersion with % solid = 35.63, viscosity = 27.6 cps and pH = 8.83.

#### Comparitive Example 3:

[0033] This example differs from comparitive example 2 in such a way that here, 1,2,6-hexane triol was used in place of trimethylol propane. A linear polyester polyol is prepared by charging 106.8 g adipic acid, 101.6 g neopentyl glycol

and 6.5g xylene in a four neck two litre flask equipped with a thermometer, a glass tube for nitrogen sparging, a Dean and Stark trap attached with a double walled condenser and a stirrer with three inch half moon blade. The contents were heated upto 100°C and 0.12 g of dibutyltin oxide was added. The temperature was then increased slowly upto 220°C. The temperature was maintained at 220°C  $\pm$  2°C, till the acid value reaches  $\leq$  2 milligram KOH per g resin. The polyester thus obtained had hydroxyl value of 145 milligram KOH per g resin and an acid value of 2.06 milligram KOH per g resin. To the 195.5g polyester polyol thus obtained, charged 2.9 g 1,2,6-hexane triol, 19.8 g dimethylol propionic acid and 150.0 g N-methyl-2-pyrrolidone in a four neck two litre flask equipped with a thermometer, a glass tube for nitrogen sparging, a condenser and a stirrer with three inch half moon blade. The contents were heated upto 70°C. The reaction mixture was kept at that temperature for one hour. 131.8 g isophorone diisocyanate was added drop wise using an addition funnel for about 30 min. The temperature was maintained at 70°C during this exothermic reaction. The reaction was continued till the isocyanate value reached 3.8 % (theoretical NCO = 3.96%), which was determined by dibutyl amine titration. 15.0 g triethyl amine was then added and stirred well for 10-15 mm. 200 g of prepolymer thus obtained was then added to 235 g of water with stirring gives a polyurethane dispersion with % solid = 36.23, viscosity = 30.6 cps and pH = 8.95.

[0034] The film properties of the aqueous polyurethane dispersions are shown in the following Table. In deriving the data the urethane dispersion was cast on to glass plate and dried at 140°C for 20 minutes. Film properties were evaluated after 24 hours aging at room temperature.

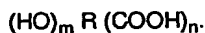
PROPERTIES	OBSERVATION				
	Example 1	Example 2	Comparative Example 1	Comparative Example 2	Comparative Example 3
TRIOL USED	TMP based polyester	1,2,6-hexanetriol based polyester	NIL	TMP added externally	1,2,6 hexane triol added externally
Water resistance					
a) room temperature (7 days)	not affected	not affected	hazy after 4hr.	hazy after 24hr.	hazy after 24hr.
b) at 55°C (240 hr)	slight blisters after 4 days	not affected	fails	fails	fails
c) at 80°C (2hr)	slight blisters hazy after 1 hr	not affected	fails	fails	fails
MEK (double rubs)	75	75	25	50	50
Tensile strength (MPa)	6.3	16.7	4.06	7.17	5.0
Elongation (%)	92.13	126.07	25.86	166.2	151.4
Scratch hardness (gram)	2000	> 2200	1800	1800	1800

[0035] The main advantage of the polyurethane dispersion obtained by the present invention is that they are suitable for coatings and non coating applications such as adhesives and sealants. They can be applied to a wide range of substrates such as plastics, metal, leather, paper, textiles, wood, concrete, porcelain, glass fibers for antistatic and crease resistance finishing, as a binder for printing inks. They are extremely suitable for chip resistance and weather resistance coating in automotive application, for furniture and air craft. Additionally, they are valuable cobinders for acrylic emulsion to improve flexibility, scuff resistance, water and chemical resistance. They can be applied on surface by means of brush, roller, spray and the like. Polyurethane dispersions obtained from the present invention showed better hardness coupled with flexibility and good hydrolytic stability. Urethane dispersion obtained by the present invention is largely unaffected by electrolytes and may be pigmented with electrolyte active dyes or pigments. Urethane dispersion mixed with aminoplast resins are stable over a wide range of temperature, shelf stable, storable and transportable. The dispersions are compatible with other dispersions for e.g. PVA, polyethylene, polystyrene, polybutadiene, PVC, polyacrylate and the like. The dispersions can easily be compounded with fillers, pigments (organic and inorganic), dyes, plasticisers and other additives such as silicones and thickeners.



## Claims

1. An improved process for preparation of aqueous polyurethane dispersions which comprises preparing an isocyanate terminated carboxyl group containing prepolymer, by preparing a solution of a polyol in an organic solvent, adding an ionic group containing compound to the solution, heating this mixture to a temperature ranging between 40°C and 120°C, adding an isocyanate in this reaction mixture, either in presence or absence of a catalyst depending upon the isocyanate, and stirring the mixture for a period ranging between 1 and 16 hours, neutralizing this mixture with a base, cooling the mixture to ambient temperature and dispersing the mixture in water to obtain the product.
2. An improved process as claimed in claim 1 wherein the polyols used may be linear polyether and/or polyester diols which are normally used in polyurethane synthesis and, more particularly, branched polyester polyols of molecular weight in the range of 300 to 5000 more preferably in the range of 300 to 3000.
3. An improved process as claimed in claims 1 and 2 wherein the polyether/polyester diols may contain three or more hydroxyl groups, and having an hydroxyl number between 50 and 100 mg. KOH/gm and acid number preferably less than 2 mg. KOH/ gm.
4. An improved process as claimed in claims 1 to 3 wherein, the organic solvent used for preparing the solution of the polyol, may be selected from substantially non-reactive organic solvents to the isocyanate polyaddition reaction, containing carbon and hydrogen with or without other elements such as oxygen or nitrogen exemplified by dimethyl formamide, esters, ethers, ketoesters, ketones ( e.g acetone and butan-2-one), glycol ether esters, chlorinated hydrocarbons, aliphatic and alicyclic hydrocarbons, pyrrolidones (e.g N- methyl-2-pyrrolidone) hydrogenated furans and aromatic hydrocarbons or mixtures thereof.
5. An improved process as claimed in claims 1 to 4 wherein the ionic group used may be an organic compound containing atleast one active hydrogen and atleast one group capable of salt formation and may be selected from compounds having the general formula



Wherein R represents a straight or branched hydrocarbon containing 1 to 12 carbon atoms and m, n represent values between 1 and 3, more preferably the acids of the aforementioned formula wherein m=2, n=1 and R = CH<sub>3</sub>, exemplified by α,α'- dimethylol propionic acid and other acids including hydroxy, amino hydroxy, amines and mercapto carboxylic acids, sulphonic acids, hydroxy and amino sulphonic acids such as dimethylol propionic acid, oxaluric acid, anilido acetic acid, dihydroxy tartaric acid, 2,6- dihydroxy benzoic acid, glycolic acid, thio glycolic acid, glycine, alpha allanine, 6-amino caproic acid, 2-hydroxy ethane sulphonic acid, 4,6-diamino benzene, 1,3-disulphonic acid and 2-amino diphenylamino sulphonic acid more preferably the carboxylate groups.

6. An improved process as claimed in claims 1 to 5 wherein the concentration of the ionic group may be in the range of 2 to 100 milliequivalents, preferably 2- 80 milliequivalents, more preferably about 10 - 60 milliequivalents and most preferably about 15 -50 milliequivalent.
7. An improved process as claimed in claims 1 to 6 wherein, the organic diisocyanate may be (cyclo) aliphatic, aromatic type and/or polyfunctional isocyanates exemplified by 2,2,4-trimethyl hexamethylene diisocyanate, 1,4-tetramethylene diisocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate(HDI), isophorone diisocyanate(IPDI), 4,4'-methylene-bis- (cyclohexane diisocyanate), meta or para - tetramethyl xylene diisocyanate, α,α'-xylylene diisocyanate, toluene diisocyanate, 1,4 phnylene diisocyanate, 4,4'-diphenyl methane diisocyanate, meta or para- tetramethyl xylene diisocyanate, 2,4,6-triisocyanato toluene, 4,4',4''-triisocyanate triphenyl methane, 1,2,4- benzene triisocyanate, biurets of diisocyanates, trimer of HDI, IPDI and TMP adducts of TDI,IPDI, HDI; MDL, TMXDI and the like.
8. An improved process as claimed in claims 1 to 7 wherein the catalyst may be optionally used to enhance the isocyanate - hydroxyl reaction, suitable catalyst include triethylene diamine, morpholine, N-ethylmorpholine, piperazine, triethanolamine, triethylamine, dibutyltindilaurate, stannous octoate, dioctyl tin di acetate, lead octoate, stannous tallate and dibutyltindioxide.
9. An improved process as claimed in claims 1 to 8 wherein the base used for neutralization may be selected from primary, secondary, tertiary amines and / or alkali metal hydroxides such as substituted tertiary amines exemplified

by, trimethylamine, triethylamine, triisopropylamine, tributylamine, N,N-dimethylcyclohexylamine, N,N-dimethyl-  
 stearylamine, N,N-dimethylaniline, N-methylmorpholine, N-ethylmorpholine, N-methylpiperazine, N-methyl-2-pyr-  
 rolidone, N-methylpiperidine, N,N-dimethylamino ethanol, N,N-diethylethanolamine, triethanolamine, N-  
 methyl-diethanol amine, dimethylamino propanol, 2-ethoxyethyldimethylamine, N-hydroxyethylpiperazine, 2-(2-  
 dimethyl amino ethoxy) ethanol and 5-diethyl amino-2-pentanone., or alkali metal hydroxides like NaOH, KOH,  
 LiOH and the like.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



European Patent  
Office

# EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number  
EP 98 30 6952

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.6)
X	DE 43 43 895 A (HENKEL KGAA) 29 June 1995 * column 2, line 56 - column 5, line 44 * * examples 1,2 *	1,4,5,7	C08G18/08 C08G18/42 C09D175/06
A	EP 0 741 152 A (ARCO CHEM TECH) 6 November 1996 * page 2, line 49 - page 6, line 56 * * example 1 *	1,2,4,5, 7,8	
A	DE 196 30 905 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 5 February 1998 * page 2, line 40 - page 4, line 65 * * example 1 *	1,2,4,5, 7	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 16, 21 October 1991 Columbus, Ohio, US; abstract no. 161322q, XP000388697 * abstract * & CA 2 027 020 A (XIAO HAN X.; YANG SHI ) 7 April 1991	1,2,5	
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.6)
			C08G C09D
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 18 December 1998	Examiner Neugebauer, U
<p>CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</p> <p>X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document</p> <p>T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons</p> <p>&amp; : member of the same patent family, corresponding document</p>			

EPO FORM 1503 03 02 (P04C01)

**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT  
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 98 30 6952

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

18-12-1998

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 4343895	A	29-06-1995	NONE		
EP 0741152	A	06-11-1996	AU	693675 B	02-07-1998
			AU	5205696 A	14-11-1996
			BR	9602136 A	30-06-1998
			CA	2175403 A	06-11-1996
			CN	1140726 A	22-01-1997
			JP	8301964 A	19-11-1996
DE 19630905	A	05-02-1998	AU	3940497 A	25-02-1998
			WO	9805696 A	12-02-1998

EPO FORM P0459

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82